

Для систем с одной степенью свободы (их фазовое пространство — плоскость) устойчивыми П. ц. и устойчивыми состояниями равновесия исчерпываются все возможные объекты, к-рые притягивают соседние траектории на фазовой плоскости. В многомерных динамич. системах с размерностью фазового пространства $n \geq 3$ возможны более сложные притягивающие объекты — аттракторы.

Если часты мультипликаторов (но не все) по модулю больше 1, то П. ц. седловой (рис. 2) и лежит на пересечении двух сепаратрисных многообразий: устойчивого,

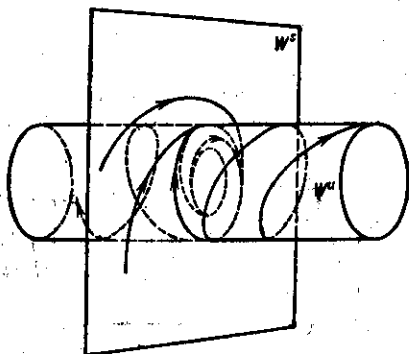


Рис. 2. Седловой предельный цикл: W^s — устойчивое сепаратрисное многообразие; W^u — неустойчивое сепаратрисное многообразие.

по к-рому траектории приближаются к П. ц., и неустойчивого, состоящего из удаляющихся от П. ц. траекторий. Устойчивые многообразия П. ц. могут разделять в фазовом пространстве области притяжения разл. аттракторов — как простых (состояние равновесия, устойчивый П. ц.), так и странных. Неустойчивые многообразия седловых П. ц. могут входить в состав странных аттракторов и стохастич. множеств гамильтоновых систем и определять их структуру. Если все мультипликаторы по модулю больше 1, то П. ц. неустойчив (устойчив при обращении направления движения по траектории, т. е. при $t \rightarrow -\infty$).

Переход через единичное значение абс. величин одного или неск. мультипликаторов при изменении параметров динамич. системы свидетельствует о бифуркации смены устойчивости или исчезновения П. ц.

Лит.: Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э., Теория колебаний, [3 изд.], М., 1981; Баутин Н. Н., Леонтович Е. А., Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости, М., 1976; Рабинович М. И., Трубецков Д. И., Введение в теорию колебаний и волн, М., 1984.

В. С. Абрамзон, М. И. Рабинович.

ПРЕДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ (от лат. прае — вперёд, впереди и dissociatio — разделение, разъединение) — безызлучательный переход возбуждённой молекулы из устойчивого электронного состояния в неустойчивое с той же энергией, сопровождающийся диссоциацией молекулы. Явление П. м. легче всего наблюдается в случае двухатомных молекул и может быть объяснено на основе представления о кривых потенц. энергии $U(r)$ (см. Потенциальная поверхность). Под действием фотона с энергией $\mathcal{E} = h\nu$ (ν — частота возбуждающего света) молекула переходит из основного электронного состояния (рис., кривая 1) в возбуждённое (кривая 2), откуда в результате колебат. движения молекулы возможен безызлучат. переход на кривую отталкивания (кривая 3), приводящий к распаду молекулы на атомы, т. е. к диссоциации. Согласно Франка—Кондона принципу, наиб. вероятен переход, соответствующий пересечению кривых притяжения и отталкивания, т. е. П. м. происходит при энергии, близкой к \mathcal{E}_D , и атомы разлетаются с кинетич. энергией $\Delta = \mathcal{E}_D - D_e$, где D_e — энергия диссоциации молекулы. Кинетич. энергия тем больше, чем круче спадает кривая отталкивания при разлёте атомов. Экспериментально определённые значения границы преддиссоциации \mathcal{E}_D дают верх. предел для энергии

диссоциации D_e . В случае плогого хода кривой отталкивания D_e может мало отличаться от \mathcal{E}_D , напр. $\Delta = 0,12$ эВ для молекулы N_2 .

При П. м. время жизни молекулы в возбуждённом состоянии с энергией, близкой к \mathcal{E}_D , сокращается. Поэтому П. м. проявляется в уширении вращат. линий в электронно-колебат. полосах поглощения (что может приводить к частичному или полному исчезновению вращат. структуры электронно-колебат. полос испускания). В случае флуоресценции это приводит к ослаблению или даже полному её исчезновению; ослабление

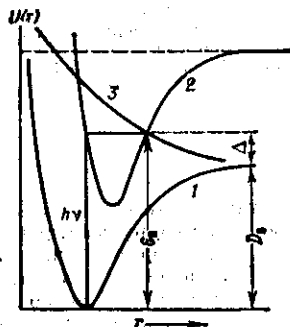


Схема преддиссоциации при переходе молекулы на кривую отталкивания: 1 и 2 — кривые притяжения соответственно в основном и возбуждённом электронном состояниях; 3 — кривая отталкивания; \mathcal{E}_D и D_e — энергии преддиссоциации и диссоциации соответственно; Δ — кинетич. энергия разлетающихся атомов.

флуоресценции — часто более чувствит. индикатор П. м., чем уширение линий, к-рое в случае слабой П. м. трудно обнаружить.

С квантовомеханич. точки зрения, П. м. — результат возмущения, возникающего вследствие взаимодействия дискретных уровней энергии с непрерывными. В ядовом приближении энергию молекулы можно представить в виде суммы электронной и колебательной составляющих, при этом состоянии, соответствующее кривой притяжения (дискретные состояния) и кривой отталкивания (непрерывные состояния), независимы друг от друга. Согласно теории возмущений, при учёте электронно-колебат. взаимодействия эти состояния уже не независимы и действуют. состояние молекулы с энергией \mathcal{E} является наложением дискретного и непрерывного состояний. Волновая ф-ция, описывающая состояние молекулы, $\Psi_{\mathcal{E}} = C_1 \Psi_D + C_2 \Psi_N$, где C_1 и C_2 — коэф., квадраты модулей к-рых дают вероятность найти молекулу в состояниях, описываемых волновыми ф-циями Ψ_D и Ψ_N . Т. о., молекула в состоянии, описываемом волновой ф-цией $\Psi_{\mathcal{E}}$, распадается с тем большей вероятностью, чем больше C_2 . Взаимодействие возможно лишь для состояний одинаковой симметрии, что накладывает ограничения на возможность П. м.

П. м. может иметь место и для многоатомных молекул, однако её наблюдение затрудняется сложностью спектров и возможно лишь для наиб. простых из них. Для сложных молекул с широкими сплошными полосами поглощения и испускания, в к-рых отсутствует вращат. структура, преддиссоциацию вообще нельзя наблюдать. Однако именно для таких молекул важна роль преддиссоциации в их распаде при возбуждении уровней энергии, лежащих выше границ диссоциации, т. к. число способов, к-рыми преддиссоциация может быть осуществлена, возрастает с увеличением числа колебат. степеней свободы молекулы. Преддиссоциация сложной молекулы может происходить со значит. задержкой по отношению к моменту возбуждения, т. к. её энергия распределяется по многочисл. колебат. степеням свободы, а диссоциация наступает в результате случайной концентрации колебат. энергии на наиб. слабой связи.

С П. м. может быть связана повышенная хим. активность из-за образования при преддиссоциации атомов и радикалов, обладающих высокой реакционной способностью. Поэтому П. м. играет важную роль в фотохимии.

Лит. см. при ст. Молекулярные спектры. М. А. Ельшицев,